

**LAMINATED FILM**

**Publication number:** JP2004338390

**Publication date:** 2004-12-02

**Inventor:** OSADA SHUNICHI; HOSOKAWA HIROBUMI;  
MAKIYAMA TOMOE

**Applicant:** TORAY INDUSTRIES

**Classification:**

**- international:** *G02B5/26; B32B3/26; B32B7/02; G02B5/28;  
G02B5/26; B32B3/26; B32B7/02; G02B5/28; (IPC1-7):  
B32B3/26; B32B7/02; G02B5/26; G02B5/28*

**- European:**

**Application number:** JP20040121471 20040416

**Priority number(s):** JP20040121471 20040416; JP20030115447 20030421

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2004338390**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a laminated film which periodically changes wavelength of reflected light by periodically changing thickness of the film.

**SOLUTION:** The laminated film has an at least five-layered structure in which two or more kinds of thermoplastic resins are regularly laminated in a thickness direction, and the thickness is periodically changed in a lengthwise direction or in a widthwise direction.

**COPYRIGHT:** (C)2005,JPO&NCIPI

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-338390

(P2004-338390A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B32B 3/26  
B32B 7/02  
G02B 5/26  
G02B 5/28

F I

B32B 3/26 Z  
B32B 7/02 103  
G02B 5/26  
G02B 5/28

テーマコード(参考)

2H048  
4F100

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2004-121471(P2004-121471)  
(22) 出願日 平成16年4月16日(2004.4.16)  
(31) 優先権主張番号 特願2003-115447(P2003-115447)  
(32) 優先日 平成15年4月21日(2003.4.21)  
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72) 発明者 長田 俊一  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 細川 博文  
東京都八王子市松木13-9 グレイスパ  
リエ105  
(72) 発明者 横山 知枝  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
Fターム(参考) 2H048 FA04 FA15 FA22 FA24 GA05  
GA22 GA61

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】フィルム厚みを周期的に変化させることにより、反射する光の波長を周期的に変化する積層フィルムを提供すること。

【解決手段】2種類以上の熱可塑性樹脂を厚み方向に規則的に配列した構造を有する少なくとも5層以上からなる積層フィルムであって、フィルムの厚みがフィルムの長手方向または幅方向に周期的に変化した積層フィルム。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

2種類以上の熱可塑性樹脂を厚み方向に規則的に配列した構造を有する少なくとも5層以上からなる積層フィルムであって、フィルムの厚みがフィルムの長手方向または幅方向に周期的に変化した積層フィルム。

## 【請求項2】

波長100～100000nmにおいて、光を30%以上反射する領域を有する請求項1に記載の積層フィルム。

## 【請求項3】

フィルム厚みの変動をフーリエ解析した際に0.5～100000(1/m)の波数における強度0.04～25のスペクトルピークが1つ以上観察される請求項1または2に記載の積層フィルム。

## 【請求項4】

光を30%以上反射する領域におけるピーク波長が50nm以上異なる部位が、フィルム中に周期的に存在することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の積層フィルム。

## 【請求項5】

光を30%以上反射する領域が紫外線域の部位と可視光線域の部位とを有するか、もしくは赤外線域の部位と可視光線域の部位とを有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の積層フィルム。

## 【請求項6】

表裏の反射率が10%以上異なることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の積層フィルム。

## 【請求項7】

少なくとも片面にエンボス層を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の積層フィルム。

## 【請求項8】

周期的に色が変化する部位を有する請求項1～7のいずれかに記載の積層フィルム。

## 【請求項9】

反射波長および/または反射率が周期的に変化し、周期的な変化がストライプ状であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の積層フィルム。

## 【請求項10】

熱可塑性樹脂の屈折率差が0.01以上である請求項1～9のいずれかに記載の積層フィルム。

## 【請求項11】

熱可塑性樹脂の1種が、ポリエチレンテレフタレート、またはポリエチレン-2,6-ナフタレートを主成分とする請求項1～10のいずれかに記載の積層フィルム。

## 【請求項12】

熱処理温度が190～240℃である請求項1～11のいずれかに記載の積層フィルム。

## 【請求項13】

請求項1～12のいずれかに記載の積層フィルムを用いた意匠性付与フィルム。

## 【請求項14】

請求項1～12のいずれかに記載の積層フィルムを用いた偽造防止用フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、これまでの光学干渉反射フィルムとは異なる外観を呈し、長手方向または幅方向に周期的な反射波長変化を可能とするフィルムに関する。このフィルムは、意匠性付与フィルムや偽造防止用フィルムなどに用いた場合に有用に用いることができる。

## 【背景技術】

## 【0002】

積層フィルムは、複数の界面を有している。従って、光学的性質の異なる材料を積層することにより、境界面において入射光は反射光と透過光に分離することが可能となり、複数の境界面における光の反射現象から生じる光波の干渉から、さまざまな分光特性が得られる。

【0003】

従来より、多層同時押出装置を用いて、種々の熱可塑性ポリマーを多層構造に積層し、その多層構造によって光学反射を行う技術が知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

しかし、これまで、この様な技術を用いて得られたフィルムにおいても、積層ムラなどの要因で不規則な色ムラを有することがあったが、それらは人為的に制御してできたものではないため、各部分で全く異なる色ムラが発生するのみでしかなく、偽造防止用フィルムなどに用いようと試みても、製品ごとに全く外観が異なってしまうために使用できないという問題があった。

【特許文献1】米国特許第3 7 7 3 8 8 2号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、上記した従来技術の問題点に鑑み、フィルム厚みを周期的に変化させることにより、例えば光学干渉反射フィルムなどの場合には光学厚みを周期的に変化させることにより、反射する光の波長が周期的に変化する積層フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、上記課題を解決するため、以下の構成を有する。すなわち、本発明は、2種類以上の熱可塑性樹脂を厚み方向に規則的に配列した構造を有する少なくとも5層以上からなる積層フィルムであって、フィルムの厚みがフィルムの長手方向または幅方向に周期的に変化した積層フィルムである。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、フィルム厚みを周期的に変化させることにより、反射する光の波長を周期的に変化させた積層フィルムが得られる。本発明のフィルムは、偽造防止用フィルムなどとして用いた場合に、従来技術で得られるフィルムとは外観が全く異なる意匠性を発揮することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0009】

本発明の積層フィルムは、2種類以上の熱可塑性樹脂を厚み方向に規則的に積層した構造を有していることが必要である。例えば、熱可塑性樹脂(A)、(B)と成分(C)の3種からなる場合には、 $A(BCA)_n$ 、 $A(BCBA)_n$ 、 $A(BABCB A)_n$ （ここで、 $n$ は自然数）などの規則的順列で積層されることが好ましい。また、2種類の熱可塑性樹脂からなる場合、それらが交互に積層された構造を有することが好ましい。

【0010】

本発明の積層フィルムの積層数は、厚み方向に少なくとも5層以上積層されている必要があるが、上限は特に限定されるものではない。積層数が5層未満であると、高い反射率を得ることが実質的に困難となる。また、生産性・および本発明の効果が得られやすくなるための好ましい範囲としては、20～2000層、さらに好ましい範囲としては30～500層、一層好ましい範囲としては、50～250層である。

【0011】

本発明の積層フィルムに用いられる熱可塑性樹脂は、一般に透明な熱可塑性樹脂を選択

することが好ましい。好ましい熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリエチレン-p-オキシベンゾエート、ポリ-1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートなどが用いられる。もちろん、これらのポリエステルとしては、ホモポリマーであってもコポリマー（ランダム重合、ブロック重合、場合によってはグラフト重合など）であっても良く、共重合成分としては、例えば、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物などのジオール成分、ジフェン酸、ダイマー酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などのジカルボン酸成分が用いられる。或いは、複数種ポリマーの混合物やポリマーアロイであっても良く、非ポリエステルポリマーやそのモノマー成分が共重合していたり、混合されていても良い。

【0012】

さらに具体的には、熱可塑性樹脂（A）としポリエチレンテレフタレートを選択し、熱可塑性樹脂（B）にポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体、または、ポリエチレンテレフタレート／ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート、などを選択することが好ましい。また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤等がブレンドされていてもかまわない。

【0013】

本発明の積層フィルムは、フィルム厚みがフィルムの長手方向または幅方向に周期的に変化している。フィルム厚みが周期的に変化することにより、反射する波長を周期的に変化させることが可能となる。長手方向または幅方向の周期の長さについては特に限定するものではないが、周期として認められうる2周期以上あることが好ましい。より好ましくは、10周期以上である。10周期以上あると、周期性がより明確に捉えられるため、情報伝達や偽造防止の観点から好ましいものである。

【0014】

この周期的な厚みの変化率R（ $R = \text{最大厚み} / \text{最小厚み} \times 100 (\%)$ ）の好ましい範囲は、1～500%である。厚みの変化率が1%以上であれば反射干渉色の変化が大きくなるため、意匠性に優れたものとなり、500%以下であれば生産性の観点から好ましい。また、厚み変化率のより好ましい範囲としては3～300%、さらに好ましい範囲は5～200%である。

【0015】

フィルムの厚みの変動周期を解析する方法としては、フィルム厚みを連続的に測定し、そこで得られたデータのフーリエ変換（以下、「FFT処理」と称する）を行って評価する方法が好ましく用いられる。FFT処理については、例えば、「技術者の数学1」初版（共立出版株式会社 共立全書516）などにフーリエ変換の理論について、「光工学」初版（共立出版株式会社）などにFFT処理の手法について記載があるとおりである。このフーリエ変換解析した際に、0.5～100000（1/m）の波数におけるPw値が0.04～25のスペクトルピークが、1つ以上観察されることが好ましい。このピークが観察される波数帯のより好ましい範囲は、1～10000（1/m）であり、さらに好ましくは10～1000（1/m）である。波数が10より小さい場合、製膜の際にその厚みむらのために、延伸が不安定になりやすく、また巻き上げた製品ロールの巻き姿も良くないため好ましくなくなる場合がある。また、波数が1000より大きい場合には、実質上観測することがむずかしくなるため好ましくなくなる場合がある。また、観察されるPw値のより好ましい範囲は0.1～20であり、さらに好ましくは0.2～10、最も好ましくは0.3～5である。波数帯が上記範囲内であれば、本発明のフィルムを偽造防止用途などに使用したときに好ましく用いることができ、また、Pw値が上記範囲内であれば、周期性が観察しやすくなるために好ましい。

【0016】

また、このピークの半値幅を  $k_w$ 、ピーク波数を  $k_t$  とすると、 $k_w/k_t$  の好ましい範囲としては 0.001～0.5、より好ましくは 0.01～0.2、最も好ましくは 0.1～0.2 である。 $k_w/k_t$  が上記範囲である場合、得られたフィルムは非常に意匠性に優れたものとなる。

【0017】

本発明の積層フィルムは、100～100000 nm 間に光を 30% 以上反射する領域を有することが好ましい。ここで、光を 30% 以上反射する領域を有するとは、100～100000 nm 間の波長において、反射率が 30% 以上である波長帯域を有することを意味する。すなわち、領域とは、反射波長帯域のことである。このような場合、反射スペクトルの解析から、フィルム内の反射率や反射波長の分布を検出することが容易となる。また、波長の範囲としては、より好ましくは 200 nm～3000 nm である。この範囲の場合、一般的な光源で利用できるため取り扱いが容易であり、一般的な分光測定装置にて、フィルム内の反射率や反射波長の分布を検出することもさらに容易となるものである。また、反射率のより好ましい範囲としては 50～150%、最も好ましい範囲としては 80～120% である。但し、ここでの反射率は標準白色板に対しての値であるため、100% を越えることもある。反射率がこの範囲内である場合には、より高感度に検出することができ、意匠性に優れたフィルムが得られ易くなる。また、このようなフィルムの場合、フィルムを見る角度によって反射率および/あるいは反射波長が変化するため、そのような特異性、いわゆるカラーシフトからだけでも偽造防止の効果が発生するものであるが、本発明では周期的な厚みの変化のために、カラーシフトもフィルム面内で周期的に発生するため、より高い偽造防止効果や意匠性が得られるものである。

【0018】

ここで、光を 30% 以上反射する領域を有するフィルムを得るためには、熱可塑性樹脂 A 層と熱可塑性樹脂 B 層を交互にそれぞれ 5 層以上積層することが重要である。また、各層の層厚みについては、下記式 1 に基づいて所望する反射波長が得られるように、特定のばらつきの範囲内で設計することが必要である。また、本発明の好ましい態様である反射率が 50% 以上である領域を有するためには、積層数が 50 層以上であることが好ましい。また、本発明のさらに好ましい態様である反射率が 80% 以上である領域を有するためには、積層数 100 層以上であることが好ましい。

$$2 \times (n_a \cdot d_a + n_b \cdot d_b) = \lambda \quad \text{式 1}$$

$n_a$  : A 層の面内平均屈折率

$n_b$  : B 層の面内平均屈折率

$d_a$  : A 層の層厚み (nm)

$d_b$  : B 層の層厚み (nm)

$\lambda$  : 反射波長

本発明の積層フィルムは、光を 30% 以上反射する領域におけるピーク波長が 50 nm 以上異なる部位が、フィルム中に周期的に存在することが好ましい。ここで、部位とはフィルム面内の一部分のことを言う。本発明の積層フィルムでは、多層積層構造による干渉反射によって特定の波長の光を反射することが好ましいものであるが、その光を 30% 以上反射する領域におけるピーク波長が 50 nm 以上異なる部位が周期的に存在していると、例えば波長が可視光線域の場合、フィルム内で色が周期的に規則正しく変化していることが判定でき、その色変化のピッチや色のそのものの変化の度合いから、意匠性が発現したり、真偽の判定や情報を読みとることが可能となる。また、瞬間分光器などの数秒以下で分光特性を検出できる装置にて精度良く反射波長を識別できるため、偽造防止の効果がより高くなり好ましいものである。ここで、光を 50% 以上反射する領域におけるピーク波長が 50 nm 以上異なる部位が存在していることがより好ましい。こうすることにより、より明確に周期の存在を捉えることができ、意匠性や偽造防止の効果が高くなる。また、光を 80% 以上反射する領域におけるピーク波長が 100 nm 以上 400 nm 以下異なる部位が存在しているとさらに好ましい。こうすることにより、さらに明確に周期の存在を捉えることができ、鏡のような光沢や非常に優れた検出精度となるため、意匠性や偽造

防止効果がさらに高くなるものである。

【0019】

また、光を30%以上反射する領域が紫外線域である部位と可視光線域の部位とを有するか、もしくは、赤外線域である部位と可視光線域である部位とを有することが好ましい。このようにな場合、可視光線域の色変化のピッチや色変化度合いを判定しつつ、目視では確認できない紫外線や赤外線を光学検出装置で読みとることにより、二重の判定となり、偽造防止などの効果がより高くなるものである。

【0020】

また、本発明の積層フィルムは、反射波長および／または反射率が周期的に変化し、その周期的な変化がストライプ状であることが好ましい。例えば、反射波長が可視光線であるとストライプ状の模様が表現でき意匠性が高まったり、ある面積中のストライプの数を数えることや、ピッチの間隔から真偽の判定などが行うことができ、偽造防止の効果が高くなる。また、反射波長が可視光線以外の場合でも、反射波長および／または反射率の検出の際、フィルムもしくは光学検出部を一方向にスキャンすることにより、ストライプの数やストライプのピッチを読みとることができ真偽や情報の判定が可能となるため、偽造防止の効果がより高くなり、好ましいものである。

【0021】

本発明のフィルムの少なくとも一部の片面に、易接着層、易滑層、ハードコート層、帯電防止層、耐摩耗性層、反射防止層、色補正層、電磁波シールド層、紫外線吸収層、赤外線吸収層、印刷層、金属層、透明導電層、蛍光発光層、ガスバリア層、ホログラム層、剥離層、粘着層、接着層などの機能性層を形成してもよい。

【0022】

特に本発明の積層フィルムを意匠性付与フィルム、偽造防止用フィルムに用いる際には、黒色や反射ピークの補色となる色を吸収する色吸収層や、蛍光発光層、アルミ、銀、金、インジウム等の金属層、印刷層、粘着層、フィルム表面に形成することが好ましい。黒色や反射ピークの補色となる色を吸収する色吸収層がある場合は、反射による色をより明確に捉えることができるようになる。より好ましくは、表裏の反射率が10%以上異なることである。ここで表裏の反射率が10%以上異なるとは、反射スペクトルの少なくとも一部において反射率が10%以上異なることを意味する。表裏の反射率が10%以上異なると、通常の方法では不可能な表裏の判定から、より高い偽造防止の効果が発現する。例えば、反射波長が紫外線域の部位と可視光線域である部位とが周期的に存在するフィルムにおいて、フィルムの片面に紫外線を照射することにより可視光を発光する蛍光発光層を塗布した場合、表裏で反射率は異なるものとなるが、塗布面側から紫外線を照射すると、フィルム全体で発光色のみが観察されるものであるが、反対面から紫外線を照射すると、可視光線を反射する部位のみ発光色を観察可能となり、発光色を周期的に捉えることができる。さらには、反対面から紫外線を照射した場合において、発光色の波長が可視光線を反射する部位の反射波長である場合、強い発光色が表裏で観察可能となるため、複雑な表裏判定方法となり、偽造防止の効果が高くなる。また、本発明のフィルムの片面に、アルミのハーフを蒸着した場合、表裏で反射率が10%以上異なるものとなるが、ハーフ蒸着の反射色と積層フィルムの反射波長で、周期をもった複雑な色合いが表現できるようになるため、意匠性や偽造防止の観点から好ましいものである。また、さらに好ましくは表裏の反射率が30%以上異なる。表裏の反射率が30%以上異なると、光学装置を用いなくても目視などでより容易に表裏の判定ができるため、汎用性が高まり、意匠性や偽造防止の効果が高くなるためより好ましくなるものである。

【0023】

本発明の積層フィルムでは、少なくとも片面にエンボス層を有することが好ましい。こうすることによりエンボス層にホログラムパターンが形成されると、本発明の反射率および／または反射波長が周期的に変化する部位によって、ホログラムの見え方が強調されたり、ホログラムのカラーシフトの度合いが変化するため、偽造防止の効果がより高まる。

【0024】

また、偽造防止用フィルムに用いる場合には、エンボス層、ホログラム層、印刷層、粘着層、アルミ、銀、金、インジウム等の金属層、 $Al_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2S_3$ 、 $As_2S_3$ 、 $BeO$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $CdO$ 、 $CdSe$ 、 $CdS$ 、 $CdTe$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $SiO$ 、 $AgCl$ 、 $Na_3AlF_6$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $TiO$ 、 $WO_2$ 、 $ZnSe$ 、 $ZnS$ 、 $ZnO_2$ 等の透明金属化合物層をフィルム表面に形成することが望ましい。このような層を積層フィルム表面に形成したフィルムは、特にエンボスホログラム用の材料として好適であり、本発明の反射率が周期的に変化する領域によって、ホログラムの見え方が強調されたり、ホログラムのカラーシフトの度合いが変化するため、偽造防止効果がより高くなり、偽造防止用印刷物や、ラベル、スレダ、グレッダなどとして利用できる。

#### 【0025】

また、本発明の積層フィルムに用いられる熱可塑性樹脂は、屈折率が互いに0.01以上異なることが好ましい。屈折率差が0.01以上であれば、目的とする反射率を得ることが容易となる。この屈折率差の好ましい値は、0.03以上、最も好ましくは0.08以上である。屈折率差が0.08以上であると、積層数が50層以上で反射率80%を達成することが容易となる。また、この時の屈折率は長手方向（以下、MD）、幅方向（以下、TD）、厚み方向（以下、ZD）の平均屈折率の値であり、多層構造のために評価が困難な場合には、同一の熱可塑性樹脂からなるフィルムをモデル的に作成し、評価した値とすることにより算出する方法を用いることができる。

#### 【0026】

本発明の積層フィルムは、熱処理温度が190～240℃であることが好ましい。熱処理温度がこの範囲内であれば、本フィルムを意匠性付与フィルム、偽造防止用フィルムとして加工する場合に、熱寸法安定性に優れる。また、熱処理温度が含まれる1種類の熱可塑性樹脂層の融点以上である場合、その層の分子配向緩和による屈折率変化により、屈折率差を確保しやすくなるために好ましい。この熱処理温度は、フィルムを示差走査熱量測定（DSC）にて測定したときに、熱履歴温度として観察することもできる。ここでいう熱履歴温度は、融点よりも低温側、ガラス転移温度（ $T_g$ ）よりも高温側に観察され、曲線がベースラインから離れてから再度ベースラインに戻るまでのピークの頂点の温度である。ピークが結晶融解ピークと独立している場合は、その頂点を熱履歴温度とするが、もしも、結晶融解ピークと重なって2つのピークが観察される場合には、低い方の値を熱履歴温度とする。

#### 【0027】

また、本発明のフィルムを構成する熱可塑性樹脂の粘度比は、1以上5未満であることが好ましい。熱可塑性樹脂の粘度比が、この範囲内であれば、積層精度が向上しやすくなり、また、反射する光線の半値幅を本発明の範囲内とするために好ましい。この粘度の測定方法は、一般にその熱可塑性樹脂の押し出し成形温度にて測定した値である。例えば、結晶性熱可塑性樹脂の場合、その融点（ $T_m$ ）+20℃の温度で測定した値であり、また、非晶性熱可塑性樹脂の場合、ガラス転移温度（ $T_g$ ）+100℃付近の温度で測定した値を用いることができる。

#### 【0028】

本発明の積層フィルムで用いられる熱可塑性樹脂の溶解度パラメーター差が、 $2(MPa)^{1/2}$ 以下であることが好ましい。さらに好ましくは、 $1(MPa)^{1/2}$ 以下、より好ましくは、 $0.7(MPa)^{1/2}$ 以下である。熱可塑性樹脂の溶解度パラメーターの差が、 $2(MPa)^{1/2}$ より大きいと、溶融状態において多層に積層する際に、流れの乱れが発生しやすくなるため、積層精度が悪化するため、 $2(MPa)^{1/2}$ 以下であることが好ましい。ここで、本発明でいう溶解度パラメーターとは、原子団寄与法による計算値であり、例えば、Van Krevelen, "Properties of Polymers", Third completely Revised Edition, Elsevier (1990)に記載の方法で計算できる。各原子団のパラメーターに関しては、各種提案されており、いずれの方法で計算してもよいが、Hoflyzer-Van Krevelen, Hoy, Small, Fedorsらの方法を好ましく用いる



ことができる。各方法で値が異なる場合には、上記表記順での値を採用する。

【0029】

また、本発明の積層フィルムは、同一の熱可塑性樹脂からなる層の積層精度を3～30%とすることが好ましい。同一の熱可塑性樹脂からなる層の積層精度をこの範囲内とすることにより、反射された光の半値幅を本発明の範囲内とすることが容易になるため、好ましい。また、積層精度のより好ましい範囲としては5～100%、さらに好ましい範囲としては8～50%である。

【0030】

また、本発明のフィルムに含まれる2種類の熱可塑性樹脂の積層厚み比は、 $1/9 \sim 4/6$ であることが好ましい。積層厚み比をこの範囲内とすると反射された光の半値幅を本発明の範囲内とすることが容易となる。また、選択的に反射する光の波長以外の波長領域に置いて、光学的な透過率が安定し、反射光の色の明確さが得られやすくなる効果もある。この積層厚み比のより好ましい範囲は $2/8 \sim 3/7$ 、最も好ましい範囲は $2.5/7.5 \sim 3/7$ である。

【0031】

本発明の積層フィルムは、最外層となっている熱可塑性樹脂の層に不活性粒子を含有していることも好ましい。その場合、光学反射性能の観点から、平均粒径の好ましい範囲は $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、粒径の相対標準偏差は0.6以下である。また、その添加量としては、含有する層の熱可塑性樹脂に対して、 $0.01 \sim 5 \text{ wt}\%$ の濃度である。また、より好ましい平均粒径は、 $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ 、最も好ましい平均粒径は $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ である。粒径の相対標準偏差の好ましい範囲は、好ましくは0.3以下、好ましくは0.2以下である。さらに、不活性粒子含有量の好ましい範囲は $0.1 \sim 3 \text{ wt}\%$ 、最も好ましくは、 $0.5 \sim 2 \text{ wt}\%$ である。また、最外層とはなっていない熱可塑性樹脂の層に不活性粒子を含有していてもかまわない。

【0032】

また、不活性粒子の平均粒径 $d (\mu\text{m})$ と最表層の厚さ $t (\mu\text{m})$ との関係が $0.1 d \leq t \leq 30 d$ であることが好ましい。この範囲内であれば、光の散乱を抑制することによって、反射光の色がより鮮明になるためである。より好ましくは $0.3 d \leq t \leq 25 d$ 、さらに好ましくは $2 d \leq t \leq 20 d$ の場合である。かかる不活性粒子としては、シリカ、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、アルミナ、リン酸カルシウム、酸化チタン、有機粒子などから選ばれる粒子が好ましく用いられる。また、これらの粒子を複数種類併用しても良い。

【0033】

本発明の積層フィルムは、反射する光が周期的に変化するという、これまでにない意匠性を有しており、このため意匠性付与フィルムや偽造防止用フィルムなどに好ましく用いることができる。

【0034】

フィルム厚みを周期的に変化させる方法には、(1)フィルム押出工程にて、周期的に吐出量を変化させる。(2)フィルムキャスト工程にて、キャスト速度を周期的に変化させる。(3)フィルムキャスト工程の静電印可装置で、電圧もしくは電流を周期的に変化させる。(4)縦延伸工程にて、延伸張力の立ち上がらない高温で延伸する。(5)口金ダイボルトを機械的・熱的に作動させ、口金リップ間隔を変化させる。などの方法が好ましく用いられるが、本発明のフィルムの製造方法は、もちろんこれに限定されるものではない。

【0035】

これらの方法の中で、種々のサイン波、三角波、矩形波、鋸波、インパルス波などの種々の厚み周期変化で任意に効率よく調整できるフィルムキャスト工程の静電印可装置で、電圧もしくは電流を周期的に変化させる方法が、より好ましい。

【0036】

次に、本発明の積層フィルムの好ましい製造方法について以下に説明する。  
熱可塑性樹脂をペレットなどの形態で用意する。ペレットは、必要に応じて、事前乾燥を

熱風中あるいは真空中で行い、押出機に供給される。押出機内において、融点以上に加熱溶解された樹脂は、ギヤポンプ等で樹脂の押出量を均一化され、フィルタ等を介して異物や変性した樹脂をろ過され、その後積層装置にて積層した後、口金より吐出される。

【0037】

多層フィルムを得るための方法としては、2台以上の押出機を用いて異なる流路から送り出された熱可塑性樹脂を、マルチマニホールドダイやフィールドブロックを用いて多層に積層する方法等を使用することができる。また、これらを任意に組み合わせても良い。

【0038】

特に本発明では、フィードブロックを用いる方法が積層精度を高めて本発明のフィルムを得るためには好ましく用いることができる。

【0039】

ダイから吐出された積層構造を有するシートは、キャストイングドラム等の冷却体上に押し出され、冷却固化され、実質的に未延伸のキャストイングフィルムが得られる。この際、ワイヤー状、テープ状、針状あるいはナイフ状等の電極を用いて、静電気力によりキャストイングドラム等の冷却体に密着させ、急冷固化させるのが好ましい。

【0040】

このようにして得られたキャストイングフィルムは、必要に応じて二軸延伸しても構わない。二軸延伸とは、縦方向および横方向に延伸することをいう。延伸は、逐次二軸延伸しても良いし、同時に二方向に延伸してもよい。また、さらに縦および／または横方向に再延伸を行ってもよい。

【0041】

ここで、縦方向への延伸とは、フィルムに長手方向の分子配向を与えるための延伸であり、通常は、ロールの周速差により施される。この延伸は1段階で行ってもよく、また、複数本のロール対を使用して多段階に行っても良い。延伸の倍率としては樹脂の種類により異なるが、通常、2～15倍が好ましく、ポリエチレンテレフタレートを用いた場合には、2～5倍が特に好ましく用いられる。

【0042】

また、横方向の延伸とは、フィルムに幅方向の配向を与えるための延伸を言い、通常は、テンターを用いて、フィルムの両端をクリップで把持しながら搬送して、幅方向に延伸する。延伸の倍率としては、樹脂の種類により異なるが、通常2～10倍が好ましく用いられる。

【0043】

こうして二軸延伸されたフィルムは、平面性、寸法安定性を付与するために、テンター内で延伸温度以上融点以下の熱処理を行うのが好ましく、均一に徐冷後、室温まで冷やして巻き取られる。この熱処理温度の好ましい範囲は、190～240℃である。また、熱処理温度のより好ましい範囲としては、200～235℃、最も好ましい範囲は210～230℃である。

【実施例】

【0044】

以下、本発明を実施例を用いて説明する。

[物性の測定方法ならびに効果の評価方法]

特性値の評価方法ならびに効果の評価方法は次の通りである。

(1) フィルムの厚み変動

アンリツ株式会社製フィルムシックネススタ「KG601A」および電子マイクロメータ「K306C」を用い、フィルムの縦方向に30mm幅、25m長にサンプリングしたフィルムを連続的に厚みを測定した。

【0045】

(2) フィルムの厚み変動のフーリエ解析

上述の長手方向厚み変動測定時に、電子マイクロメータからの出力をKEYENCE「NR-1000」を用いて数値化処理し、コンピュータに取り込んだ。データの取り込み

は、約1m長の厚み変動測定中に、0.1秒の間隔で1024点サンプリングした(0.6m/分で搬送測定しているため(低速巻取りモータ使用)、0.1秒×1024×0.6m/分÷60秒/分で、約1mの厚み変動データを取り込み)。このように取り込んだ数値データをMicrosoft社のExcel2000を用いて定量的な厚みに変換し、その厚み変動についてフーリエ変換(FFT)処理を施した。この時、厚み変化データを、厚みの絶対値に変換し、その平均値を厚み変化の中心値となるように変換したデータを用いて、解析に供した。この際、流れ方向の変数に、フィルムの長さ(m)を取ると、FFT処理により、波数(1/m)に対する強度分布が得られる。ここで、得られた実数部を $a_n$ 、虚数部を $b_n$ とすると、スペクトル強度 $P_{wn}$ は次式の通り表記することができる。

$$P_{wn} = 2(a_n^2 + b_n^2)^{1/2} / N$$

$n$ : 波数( $m^{-1}$ )

$N$ : 測定数

### (3) 反射光のスペクトル

分光光度計U-3410((株)日立製作所)にφ60積分球130-0632((株)日立製作所)および10℃傾斜スペーサーを取り付け、入射光は厚み変化周期の1/8以下の幅に制限して反射光スペクトルを測定した。なお、バンドパラメーターは2/servoとし、ゲインは3と設定し、187nm~2600nmの範囲を120nm/min.の検出速度で測定した。また、反射率を基準化するため、標準反射板として付属の $Al_2O_3$ 板を用いた。その後、サンプルを厚み変化方向に厚み変化周期の1/8以下の間隔で順次移動させ、各点の反射光スペクトルを測定した。得られた反射光スペクトルのピーク波長をサンプル移動距離に対してプロットすることによって、そのピーク波長変化幅と周期性を評価した。この時、ピーク波長の周期性があるものは○、ないものは×として表記した。尚、標準白色板としては、U-3410に付属のものをを用いた。なお、反射スペクトルのピーク波長は一次反射波長の最大値と最小値で表した。また、反射率は、その反射波長における反射率を記載した。

【0046】

### (4) 積層数、積層厚み比

フィルムの層構造は、フィルムの断面観察より求めた。すなわち、透過型電子顕微鏡HU-12型((株)日立製作所製)を用い、フィルムの断面を3000~200000倍に拡大観察し、断面写真を撮影し、積層数および各層厚みを測定した。透過型電子顕微鏡で観察しにくい場合、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、算出しても良い。

【0047】

### (5) 積層精度

フィルム断面を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。得られた断面写真より、同一種の各層の厚みを算出し、下記式により積層精度を算出した。また、最表層から3層分は、除外して算出した。

$$(\text{最大層厚み} - \text{最小層厚み}) / \text{最小層厚み} \times 100 \quad (\%)$$

### (6) 熔融粘度

(株)島津製作所社製フローテスター(CFT-500A)を用いて測定した。ポリエステル系ポリマーの熔融粘度は、温度280℃、剪断速度300 $sec^{-1}$ の条件で評価した値を用いた。

【0048】

### (7) 粒子の平均粒径、相対標準偏差

フィルム断面を透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、1万倍以上の倍率で観察した。TEMの切片厚さは約100nmとし、場所を変えて100視野以上測定した。粒子の平均径 $d$ は重量平均径(等価円相当径)から求めた。

【0049】

### (8) 粒子の含有量

ポリマは溶解し粒子は溶解させない溶媒を選択し、粒子をポリマから遠心分離し、粒子

の全体重量に対する比率(重量%)をもって粒子含有量とした。

【0050】

( 9 ) 熱処理温度

熱処理温度は、示差熱量分析(DSC)により求められる熱履歴温度より求めた。熱履歴温度は、製造工程においてフィルムが受ける熱処理に依存する値であり、融点よりも低温側、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)よりも高温側に観察され、曲線がベースラインから離れてから再度ベースラインに戻るまでのピークの頂点の温度である。ピークが結晶融解ピークと独立している場合は、その頂点を熱履歴温度としたが、もしも、結晶融解ピークと重なって2つのピークが観察される場合には、低い方の値を熱履歴温度とする。

装置：セイコー電子工業(株)製“ロボットDSC-RDC220”

データ解析“ディスクセッションSSC/5200”

サンプル質量：5mg

昇温速度：20℃/分。

【0051】

( 実施例 1 )

ジメチルテレフタレート100重量部とエチレングリコール60重量部の混合物に、エステル交換反応触媒として酢酸カルシウムを添加し、加熱昇温してメタノールを留出させてエステル交換反応を行った。次いで、該エステル交換反応生成物に、重合触媒として三酸化アンチモン、熱安定剤としてリン酸を加え重縮合反応槽に移行した。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧し、290℃減圧下で内部を攪拌しメタノールを留出させながら重合し、熔融粘度1700(poise)(測定温度：280℃)相当まで重合度が上がった時点で吐出し、ポリエチレンテレフタレート(PET)を得た。

【0052】

また、ジメチルテレフタレート90重量部とジメチルイソフタレート10重量部とブチレングリコール87重量部の混合物に、エステル交換反応触媒として酢酸カルシウムを添加し、加熱昇温してメタノールを留出させてエステル交換反応を行った。次いで、該エステル交換反応生成物に、重合触媒として三酸化アンチモン、熱安定剤としてリン酸を加え重縮合反応槽に移行した。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧し、270℃減圧下で内部を攪拌しメタノールを留出させながら重合し、粘度2300(poise)(測定温度：280℃)相当まで重合度が上がった時点で吐出し、樹脂ベレットを得た。さらに得られた樹脂ベレットを180℃、3mmHgの真空状態にて固相重合を行い、熔融粘度2300(poise)(測定温度：280℃)相当まで重合し、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)共重合体(PBT/I)を得た。

【0053】

熱可塑性樹脂Aとして、上記PETを用い、また熱可塑性樹脂Bとして上記PBT/I(テレフタレート成分90mol%/イソフタレート成分10mol%)を用いた。これら熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。

【0054】

熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて280℃の熔融状態とし、ギアポンプおよびフィルタを介した後、フィードブロックにて201層に合流させた。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、熱可塑性樹脂Aが101層、熱可塑性樹脂Bが100層からなる厚み方向に交互に積層された構造とし、最表層を熱可塑性樹脂Aとした。ここで、積層厚み比がA/B=7/3になるよう、吐出量にて調整した。この様にして得られた計201層からなる積層対をコートハンガーダイに供給しシート状に成型した後、周期的に電圧を変化させながら静電印加し、表面温度25℃に保たれたキャストイングドラム上で急冷固化し未延伸フィルムを得た。この時、静電印加の条件は、高圧電源発生装置とファンクションジェネレーターを用い、中心電圧8kV、電圧変動幅(p-p)2kVのサイン波を周期的に印加した。また、保護抵抗には125kΩを用いた。

【0055】

この未延伸フィルムを、90℃に加熱した複数のロール群に導き予熱した後、延伸倍率

3. 0 倍で縦延伸を行い、両端部をクリップで把持するテンターに導き 1 0 0℃にて 3. 5 倍横延伸した後、2 3 0℃で熱処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。

【0056】

得られたフィルムの長手方向厚み変化を観察したところ、中心厚み 1 7. 0  $\mu$ m、厚み変化率 1 1. 7%、波数 8 4. 4 ( 1 / m ) の周期的な厚み変化を有していた。そのため、反射光のスペクトルピーク波長は、5 2 6 ~ 5 9 2 ( n m ) の範囲の周期的な変化が観察され、反射ピークの領域が緑色の部位とオレンジ色の部位とが存在し、それらがストライプ状に配置されていることが観察された ( 表 1 ) 。

【0057】

【表1】

静電印可電圧				フィルム厚み変動解析				反射光のスペクトル				
波形	中心電圧	電圧変動幅	中心厚み	厚み変化率	スペクトルピーク		最小		最大		ピーク波長の周期性	
	(kV)	(kV)			波数	Pw	波長	反射率	波長	反射率		
実施例1	8	2	17.0	(%)	(1/m)	Pw	(nm)	(%)	(nm)	(%)	○	
実施例2	8	2	17.5	11.7	84.4	0.61	526	55	592	51	○	
実施例3	8	2	17.7	11.3	80.8	0.51	543	56	608	51	○	
実施例4	8	2	17.2	11.2	101.0	0.69	549	56	615	51	○	
実施例5	7	4	13.0	11.5	92.3	0.65	533	81	598	80	○	
実施例6	8	1.5	17.0	20.0	84.4	0.70	370	88	460	82	○	
実施例7	7	4	21.0	9.1	84.4	0.41	520	85	560	81	○	
実施例8	7	4	19.0	25.0	84.4	0.90	580	88	780	84	○	
実施例9	7	4	19.0	21.0	20.1	0.80	540	81	659	88	○	
比較例1	-		17.3	21.0	9.0	0.75	540	88	651	90	○	
				0.9	20.3	0.03	566	56	571	56	×	

【0058】

( 実施例2および3 )

静電印可の条件を表1の様に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて、フィルムを製膜した。得られたフィルムの反射光のスペクトルピーク波長は、周期的な変化が観察された。また、実施例2および3とも反射ピークの領域が緑色の部位と赤色の部位とが存在し、それらがストライプ状に配置されていることが観察された。

【0059】

(実施例4)

熱可塑性樹脂Bとして、ポリエチレン(テレフタレート/イソフタレート)共重合体(PET/I)(テレフタレート成分80mol%/イソフタレート成分20mol%)を用いること以外は、実施例1と同様の方法にて、フィルムを製膜した。得られた結果を表1に示す。得られたフィルムの反射光のスペクトルピーク波長は、周期的な変化が観察された。また、フィルム中には反射ピークが、緑色の領域となる部位とオレンジ色の領域となる部位とが存在し、それらがストライプ状に配置されていることが観察された。

【0060】

(実施例5)

熱可塑性樹脂Bとして、シクロヘキサンジメタノール共重合PET(イーストマンケミカル社製PETG)を用いたこと、製膜速度と静電印加の電圧を調整して、中心厚みを13 $\mu$ m、厚み変化率を20.0%とした以外は、実施例1と同条件にて製膜した。得られた結果を表1に示す。得られたフィルムの反射光のスペクトルピーク波長は、周期的な変化が観察され、反射ピークの領域が青色の部位と紫外線の部位とが存在し、それらがストライプ状に配置されていることが観察された。目視では、青色のストライプ状の色変化しか捉えることができないため、光学的検出装置を併用することにより、より高い偽造防止効果が得られることがわかった。

【0061】

(実施例6)

実施例5にて、製膜速度と静電印加の電圧を調整して中心厚みを17.0 $\mu$ m、厚み変化率9.1%とした以外は、実施例5と同条件にて製膜した。得られた結果を表1に示す。得られたフィルムの反射光のスペクトルピーク波長は周期的な変化が観察されたが、波長の変化が少なく同色であったため、目視では幾分色変化が分かりにくいものであった。

【0062】

(実施例7)

実施例5にて、製膜速度と静電印加の電圧を調整して、中心厚みを21 $\mu$ m、厚み変化率を25%とした以外は、実施例5と同条件にて製膜した。得られた結果を表1に示す。得られたフィルムの反射光のスペクトルピーク波長には周期的な変化が観察され、反射ピークの領域が赤色の部位と近赤外線部位とが存在し、それらがストライプ状に配置されていることが観察された。目視では、赤色のストライプ状の色変化しか捉えることができないため、光学的検出装置を併用することにより、より高い偽造防止効果が得られることが分かった。

【0063】

(実施例8)

実施例7にて、製膜速度と静電印加の電圧および電圧変動周期を調整して、中心厚みを19 $\mu$ m、厚み変化率を21.0%とした以外は、実施例7と同条件にて製膜した。得られた結果を表1に示す。得られたフィルムの反射光のスペクトルピーク波長には周期的な変化が観察され、赤色と緑色に相当する波長に反射ピークが観察された。得られたフィルムは、赤色の部位と緑色の部位とでストライプ状に色変化したものであった。

【0064】

(実施例9)

実施例7にて、製膜速度と静電印加の電圧変動周期を調整した以外は、同条件にて製膜した。得られた結果を表1に示す。得られたフィルムの反射光のスペクトルピーク波長には周期的な変化が観察され、赤色と緑色に相当する波長に反射ピークが観察された。得られたフィルムは、赤色の部位と緑色の部位とでストライプ状に色変化したものであったが

、厚み変動の周期が111mmと広いために、製膜時にわずかに不安定になったとともに、巻き姿が良好ではなかった。

【0065】

(比較例1)

熱可塑性樹脂Aとして、熔融粘度1700 (poise) (測定温度: 280℃) のポリエチレンテレフタレートを用いた。また熱可塑性樹脂Bとして熔融粘度2300 (poise) (測定温度: 280℃) のポリブチレン (テレフタレート/イソフタレート) 共重合体 (PBT/I) (テレフタレート成分90mol%/イソフタレート成分10mol%) を用いた。これら熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。

【0066】

熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて280℃の熔融状態とし、ギアポンプおよびフィルタを介した後、フィードブロックにて201層に合流させた。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、熱可塑性樹脂Aが101層、熱可塑性樹脂Bが100層からなる厚み方向に交互に積層された構造とし、最表層を熱可塑性樹脂Aとした。ここで、積層厚み比がA/B=7/3になるよう、吐出量にて調整した。この様にして得られた計201層からなる積層対をTダイに供給しシート状に成型した後、電圧8kVの一定電圧を静電印可し、表面温度25℃に保たれたキャスティングドラム上で急冷固化し未延伸フィルムを得た。

【0067】

この未延伸フィルムを、90℃に加熱した複数のロール群に導き予熱した後、延伸倍率3.0倍で縦延伸を行い、両端部をクリップで把持するテンターに導き100℃にて3.5倍横延伸した後、230℃で熱処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。

【0068】

得られたフィルムを観察したが、一定の色の光のみが反射されるフィルムであった。



Fターム(参考) 4F100 AK01A AK01B AK42A AK42B AK42J AL01 BA05 BA08 BA10A BA10B  
BA15 BA26 DD07A DD07B EJ42 GB90 HB00 JB16A JB16B JN06  
JN18A JN18B YY00A YY00B